

Verfahren zur anionischen Polymerisation von Oxiranen

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Homopolymeren aus Oxiranen, oder von Copolymeren aus Oxiranen und Comonomeren, durch anionische Polymerisation, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart einer quartären Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung und eines einkernigen Aluminiumorganyls polymerisiert.

10

Unter Oxiranen sollen Epoxide einfacher Struktur verstanden werden, beispielsweise Ethylenoxid (EO), auch als Oxiran bezeichnet, und Propylenoxid (PO) auch als Methyl-oxiran bezeichnet. Siehe auch CD Römpp Chemie Lexikon, Version 1.0, Thieme Verlag Stuttgart, 1995 (nachfolgend als Römpp zitiert), Stichwort „Oxirane“. Als Oxiran-
15 Polymere sind insbesondere Polyethylenoxid (PEO) und Polypropylenoxid (PPO) zu nennen.

PO- und EO-Polymere können u.a. auch durch anionische Polymerisation hergestellt werden. Dazu geeignete Initiatorsysteme enthalten beispielsweise Aluminiumporphyrine als Initiator und voluminöse Lewis-Säuren wie Isobutylaluminium-bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenolat) (= iBu-Al-(BHT)₂, BHT = Butylhydroxytoluol) als Coinitiator. Jedoch sind die erhaltenen Polymere aufgrund geringer Molekulargewichte, ausgeprägter Eigenfarbe und des teuren Initiatorsystems nicht marktfähig.

- 25 Homopolymerisationen von PO mit alternativen Initiatorsystemen werden in folgenden Schriften beschrieben:

Ding et al. lehren in Eur. Pol. J. 1991, 27, 891-894 und Eur. Pol. J. 1991, 27, 895-899 die anionische Polymerisation von PO mittels 1-Methoxy-2-propanol-Kaliumsalz und
30 einem Kronenether wie 18-Krone-6. Die erhaltenen PO-Homopolymere hatten zahlenmittlere Molekulargewichte von ca. 3000 bis 13000.

Die JP-A 2000/086755 offenbart eine Initiatorzusammensetzung aus einem Alkalimetallalkoxid (z.B. Kalium-tert-butanolat) oder einem Alkalimetallhydroxid, einer organischen Lewis-Säure, z.B. CH₃-Al-(BHT)₂, und einem Kronenether, z.B. 18-Krone-6. Bei
35 48 Stunden Reaktionszeit betragen die zahlenmittleren Molekulargewichte (Mn) des PPO maximal etwa 8000.

Die JP-A 2000/256457 lehrt eine ähnliche Initiatorzusammensetzung aus einem Alkalimetallalkoxid bzw. -hydroxid, einem Kronenether, und speziellen organischen Lewis-Säuren, die direkte Metall-Kohlenstoff-Bindungen ohne Sauerstoffbrücken aufweisen. Die zahlenmittleren Molekulargewichte des PPO liegen nach 5 bis 25 Stunden Reaktionszeit bei maximal etwa 10000.

40

In der JP-A 2002/128886 wird eine ähnliche Initiatorzusammensetzung aus einem Alkalimetallalkoxid oder -hydroxid, einem Kronenether, einer Trialkylaluminiumverbindung und einem Polyetherpolyol offenbart. Nach 3 bzw. 6 Tagen Polymerisationszeit
5 betragen die zahlenmittleren Molekulargewichte des PPO ca. 25000 bzw. ca. 18000.

Verwendet man neben dem Oxiran ein weiteres, anionisch polymerisierbares Monomer wie z.B. Styrol, so lassen sich auch Oxiran-Copolymere herstellen, insbesondere Blockcopolymere. Quirk et al. beschreiben in Macromol. Chem. Phys. 2000, 201, 1395-
10 1404 auf S. 1396-1397 die Herstellung von Polystyrol-PO-Blockcopolymeren, wobei zunächst Styrol mittels sec-Butyllithium anionisch polymerisiert wird. Der Polystyrolblock wird danach mit EO funktionalisiert, und schließlich aus PO in Gegenwart von Kalium-tert-amylat und Dimethylsulfoxid (DMSO) ein PPO-Block anpolymerisiert. Die Reaktionszeit beträgt 7 Tage und das zahlenmittlere Molekulargewicht des Blockcopolymeren etwa 5000.
15

Quirk et al. lehren in Polym. Int. 1996, 39, 3-10 die Herstellung von Polystyrol-EO-Blockcopolymeren nach einem ähnlichen Verfahren, wobei als Kaliumsalz Kalium-tert-butanolat, K-tert-amylat oder Kalium-di-tert-2,6-phenolat verwendet werden. Nach 1 bis
20 6 Tagen Reaktionszeit wurden Blockcopolymere mit zahlenmittleren Molekulargewichten von maximal 19000 erhalten.

Die beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Homo- oder Copolymeren des PO bzw. EO weisen entweder sehr lange Polymerisationszeiten auf (mehrere Tage),
25 und/oder die erhaltenen Molekulargewichte sind unbefriedigend gering. Aus diesen Gründen sind sie unwirtschaftlich.

Ihara et al. lehren in Macromolecules 2002, 35 Nr. 11, 4223-4225, dass sich zwar tert-Butylacrylat in Gegenwart eines Initiatorsystems aus Kalium-tert-butylat und Trialkylaluminiumverbindungen wie Triisobutylaluminium (TIBA), anionisch zum Homopolymer
30 polymerisieren lässt, nicht jedoch n-Butylacrylat und Methylmethacrylat (MMA). Allerdings kann an einen Poly-tert-butylacrylat-Block ein Poly-MMA-Block anpolymerisiert werden. Oxirane als Monomere werden nicht erwähnt.

Braune und Okuda beschreiben in Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42 No. 1, 64-68 die Polymerisation von PO mit Mischungen spezieller Aluminiumkomplexe. In einer mehrstufigen Synthese werden zunächst zweikernige – d.h. zwei Al-Atome pro Molekül enthaltende – neutrale Aluminiumkomplexe $[Al(L)Cl]_2$ und $[Al(L)OiPr]_2$ hergestellt und isoliert. Diese zweikernigen Komplexe werden mit NEt_4-Cl oder NEt_4-OiPr zu anionischen
35 Komplexen $[NEt_4][Al(L)Cl_2]$ bzw. $[NEt_4][Al(L)(OiPr)_2]$ umgesetzt, die ebenfalls isoliert werden. Dabei ist L gleich 2,2'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-methylphenol) oder 2,2'-Methylenbis[4-methyl-6-(1-methylcyclohexyl)phenol], OiPr gleich Isopropanolat und Et
40

gleich Ethyl. Es wird beschrieben, dass PO nur polymerisiert werden kann, wenn die neutralen (zweikernigen) und anionischen Komplexe zusammen verwendet werden. Die Herstellung und Isolierung der genannten Komplexverbindungen ist kompliziert und aufwändig, und nach 3 Stunden Reaktionszeit beträgt das zahlenmittlere Molekulargewicht des PPO nur etwa 1100 bis maximal 3600.

Die ältere, nicht vorveröffentlichte Anmeldung DE-Aktenzeichen 10323047.5 vom 20.05.03 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Oxiran-Homo- oder -copolymeren durch anionische Polymerisation mittels einer Alkalimetallverbindung und eines Aluminiumorganyls, jedoch ohne Kronenether oder Kryptanden.

Es bestand die Aufgabe, den geschilderten Nachteilen abzuweichen. Insbesondere bestand die Aufgabe, ein alternatives Verfahren zur Polymerisation von Oxiranen bereitzustellen. Das Verfahren sollte gegenüber den bekannten Verfahren ökonomische Vorteile bieten.

Die Polymerisationszeiten sollten deutlich kürzer sein als bei den Verfahren des Standes der Technik, wobei eine maximale Polymerisationszeit von 48 Stunden angestrebt wurde. Dabei sollte die kürzere Dauer nicht zu Lasten des erzielten Molekulargewichts gehen. Weiterhin sollten sich mit dem Verfahren Polyoxirane mit höheren Molekulargewichten, verglichen mit dem Stand der Technik, erzielen lassen.

Außerdem bestand die Aufgabe, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem sich sowohl Homopolymere als auch Copolymere herstellen lassen. Oxirane sind sehr reaktive Verbindungen, und das Verfahren sollte eine verbesserte Kontrolle und einfachere Steuerung der Oxiranpolymerisation ermöglichen.

Schließlich sollte das Verfahren weniger kompliziert sein als die Verfahren des Standes der Technik, insbesondere mit weniger Reagenzien auskommen. Insbesondere sollten die verwendeten Initiatoren, bzw. Initiatorsysteme und deren Komponenten, einfacher sein als diejenigen des Standes der Technik, und sich auf einfache Weise herstellen lassen.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden, sowie die genannten Homo- und Copolymere, ihre genannte Verwendung, sowie die genannten Formkörper, Folien, Fasern und Schäume. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden durch anionische Polymerisation Oxirane zu Homopolymeren, oder Oxirane und Comonomere zu Copolymeren, polymerisiert. Die Polymerisation erfolgt in Gegenwart einer quartären Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung und eines einkernigen Aluminiumorganyls.

Als Oxirane sind alle Epoxide einfacher Struktur (d.h. ohne kondensierte Ringsysteme) geeignet. Bevorzugt sind die Oxirane ausgewählt aus Propylenoxid (PO), Ethylenoxid (EO) oder deren Mischungen.

5

Verwendet man mehrere Oxirane gemeinsam, beispielsweise PO und EO, so erhält man PO-EO-Copolymere. Es wurde gefunden, dass PO/EO-Gemische in ähnlicher Weise polymerisieren wie reines PO. Aufgrund dieses ähnlichen Polymerisationsverhaltens kann man einen Teil des PO durch EO ersetzen, ohne die Polymerisationsbedingungen (Verfahrensparameter) wesentlich ändern zu müssen. Dies bringt wirtschaftliche Vorteile, da aufwändige Verfahrensanpassungen entfallen. Außerdem ist EO in der Regel preiswerter als PO.

10

Geeignete Gemische von PO und EO weisen üblicherweise einen EO-Anteil von 0,1 bis 99,9, insbesondere 10 bis 90 und besonders bevorzugt 20 bis 80 Gew.-% auf, bezogen auf das Gemisch.

15

Zur Herstellung der Copolymere kommen als Comonomere alle anionisch polymerisierbaren Monomere in Betracht, insbesondere Styrolmonomere und Dienmonomere. Als Styrolmonomere sind alle vinylaromatischen Monomere geeignet, beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Ethylstyrol, tert.-Butylstyrol, Vinylstyrol, Vinyltoluol, 1,2-Diphenylethylen, 1,1-Diphenylethylen oder deren Mischungen. Als Dienmonomere kommen alle polymerisierbaren Diene in Betracht, insbesondere 1,3-Butadien (kurz: Butadien), 1,3-Pentadien, 1,3-Hexadien, 2,3-Dimethylbutadien, Isopren, Piperilen oder Mischungen davon.

20

25

Bevorzugt sind die Comonomere ausgewählt aus Styrol, α -Methylstyrol, Butadien, Isopren oder deren Mischungen. Besonders bevorzugt ist Styrol.

Sofern Comonomere mitverwendet werden, d.h. sofern Copolymere hergestellt werden, beträgt der Anteil der Comonomeren 0,1 bis 99,9, bevorzugt 0,1 bis 80 und insbesondere 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge. Weitere Angaben zu den Copolymeren, insbesondere Blockcopolymere, werden weiter unten gemacht.

30

Unter quartären Ammoniumverbindungen werden Ammoniumverbindungen verstanden, bei denen alle vier H-Atome des NH_4^+ -Ions durch organische Reste R ersetzt sind. Sie weisen bevorzugt die allgemeine Formel I

35



(I)

5

auf, wobei die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sein können. Formel I kann vereinfachend auch als Formel Ia



5

geschrieben werden. Es bedeuten

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , bzw. R: gleiche oder verschiedene Alkylreste, Arylreste oder Alkylarylreste mit 1 bis 20 C-Atomen, die unsubstituiert oder substituiert sein können, und die O, S, N, P, Si, Halogen oder andere Heteroatome enthalten können, und

10

X: ein anorganischer oder organischer Rest, beispielsweise eine anorganische Gruppierung wie Halogen, Cyanid, Hydroxid oder Hydrogencarbonat, oder eine organische Gruppierung wie Alkoholat (Alkoxid), Amin bzw. Alkylamin, oder Carbonsäurereste wie Formiat, Acetat oder Propionat.

15

Bevorzugt bedeuten R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , bzw. R, gleiches oder verschiedenes Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen, und X Halogen, OH oder ein Alkoholatrest mit 1 bis 10 C-Atomen. Besonders bevorzugt steht R für gleiche Reste, also $R^1 = R^2 = R^3 = R^4$. Besonders bevorzugt ist R gleich Ethyl (Et) oder n-Butyl (nBu), und X ist besonders bevorzugt Cl, OH, Acetat oder Isopropanolat (OiPr).

20

Besonders bevorzugte quartäre Ammoniumverbindungen sind Tetraethylammoniumisopropanolat NEt_4-OiPr , Tetra-n-butylammoniumisopropanolat $NnBu_4-OiPr$, Tetra-n-butylammoniumchlorid $NnBu_4-Cl$, Tetra-n-butylammoniumhydroxid $NnBu_4-OH$, und Tetra-n-butylammoniumacetat $NnBu_4-OOC(CH_3)$.

25

30

Entsprechend werden unter Phosphoniumverbindungen Salze verstanden, bei denen alle vier H-Atome des PH_4^+ -Ions durch organische Reste R ersetzt sind. Sie weisen bevorzugt die allgemeine Formel I

35



auf, wobei die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sein können. Formel I kann vereinfachend auch als Formel Ib

40



geschrieben werden. R^1 bis R^4 sind wie bei den Ammoniumverbindungen Ia definiert.

Besonders bevorzugte quartäre Phosphoniumverbindungen sind Tetraethylphosphonium-isopropanolat $\text{PEt}_4\text{-OiPr}$, Tetra-n-butylphosphonium-isopropanolat $\text{PnBu}_4\text{-OiPr}$,
5 Tetra-n-butylphosphonium-chlorid $\text{PnBu}_4\text{-Cl}$, Tetra-n-butylphosphonium-hydroxid $\text{PnBu}_4\text{-OH}$, und Tetra-n-butylphosphonium-acetat $\text{PnBu}_4\text{-OOC}(\text{CH}_3)$.

Die quartären Ammonium- und Phosphoniumverbindungen sind im Handel erhältlich, oder können auf einfache, an sich bekannte Weise hergestellt werden. So lassen sich
10 beispielsweise die Isopropanolate aus den entsprechenden handelsüblichen Halogeniden durch Umsetzung mit Isopropanol herstellen.

Die benötigte Menge an quartärer Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung richtet sich u.a. nach dem gewünschten Molekulargewicht (Molmasse) des Polymeren, das
15 hergestellt werden soll, nach Art und Menge des verwendeten Aluminiumorganyls und ggf. Coinitiators (siehe unten) und nach der Polymerisationstemperatur. In der Regel verwendet man 0,001 bis 10, bevorzugt 0,01 bis 1 und besonders bevorzugt 0,02 bis 0,2 Mol-% quartäre Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.

20 Bezüglich der Aluminiumorganyle besteht die Vorstellung, dass sie als Aktivator für das Monomer Oxiran wirken. Das Aluminiumorganyl tritt möglicherweise in Wechselwirkung mit dessen Epoxidgruppe, öffnet den Epoxidring und ermöglicht auf diese Weise die Polymerisation des Oxirans. Dieser angenommene Mechanismus unterscheidet sich
25 grundlegend von dem der anionischen Polymerisation von Styrol oder Butadien, bei der das Aluminiumorganyl als sog. „Retarder“ die Polymerisationsgeschwindigkeit verringert.

Als Organyle werden die metallorganischen Verbindungen eines Metalls mit mindestens einer Metall-Kohlenstoff σ -Bindung verstanden, insbesondere die Alkyl- oder Arylverbindungen. Daneben können die Metallorganyle noch Wasserstoff, Halogen oder über Heteroatome gebundene organische Reste, wie Alkoholate oder Phenolate, am
30 Metall enthalten. Letztere sind beispielsweise durch ganze oder teilweise Hydrolyse, Alkoholyse oder Aminolyse erhältlich.

35 Erfindungsgemäß werden einkernige Aluminiumorganyle verwendet, also solche, die pro Molekül (Formeleinheit) ein Aluminiumatom enthalten, im Unterschied zu mehrkernigen Organylen, die zwei oder mehr Aluminiumatome im Molekül aufweisen. Nicht erfindungsgemäße, zweikernige Aluminiumorganyle werden beispielsweise im genannten
40 Stand der Technik von Braune und Okuda verwendet.

Als Aluminiumorganyle können insbesondere solche der Formel $R_3\text{-Al}$ verwendet werden, wobei die Reste R unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_{1-20} -Alkyl, C_{6-20} -Aryl oder C_{7-20} -Arylalkyl bedeuten. Bevorzugt werden als Aluminiumorganyl, Aluminiumtrialkyle verwendet.

5

Die Alkylreste können gleich sein, z.B. Trimethylaluminium (TMA), Triethylaluminium (TEA), Tri-iso-butylaluminium (TIBA), Tri-n-butylaluminium, Tri-iso-propylaluminium, Tri-n-hexylaluminium, oder verschieden, z.B. Ethyl-di-iso-butyl-aluminium. Ebenso kann man Aluminiumdialkyle wie Di-isobutylaluminiumhydrid (DiBAH) verwenden. Besonders bevorzugt verwendet man als Aluminiumorganyl TEA oder TIBA, ganz besonders bevorzugt TIBA.

Als Aluminiumorganyle können auch solche verwendet werden, die durch teilweise oder vollständige Umsetzung von Alkyl-, Arylalkyl- oder Arylaluminiumverbindungen mit Wasser (Hydrolyse), Alkoholen (Alkoholyse), Aminen (Aminolyse) oder Sauerstoff (Oxidation) gebildet werden, oder die Alkoholat-, Thiolat-, Amid-, Imid- oder Phosphit-Gruppen tragen. Durch Hydrolyse werden Aluminoxane erhalten. Geeignete Aluminoxane sind z.B. Methylaluminoxan, isobutyliertes Methylaluminoxan oder Isobutylaluminoxan.

20

Alkoholyse ergibt Aluminiumalkoholate, auch als Aluminiumalkoxide bezeichnet (z.B. ...propanolat = ...propoxid). Geeignete Alkoholate sind beispielsweise Dimethylaluminium-ethanolat, Diethylaluminium-ethanolat, Dimethylaluminium-iso-propanolat, Dimethylaluminium-n-butanolat, Diisobutylaluminium-ethanolat, Di-iso-butylaluminium-iso-propanolat, Di-iso-butylaluminium-n-butanolat. Geeignete Alkoholate sind außerdem solche des 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenols, auch als Butylhydroxytoluol (BHT) bezeichnet, beispielsweise Methylaluminium-bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenolat) (= Me-Al-(BHT)₂), Isobutylaluminium-bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenolat) (= iBu-Al-(BHT)₂), und Diisobutylaluminium-(2,6-di-tert.-butyl-4-methylphenolat) (= (iBu)₂-Al-BHT, CAS-Nr. 56252-56-3).

30

Ein geeignetes Aluminiumamid ist z.B. Diethylaluminium-(N,N-dibutylamid). Oxidation ergibt Aluminiumoxide wie etwa Bis(diisobutyl)aluminiumoxid.

In Abhängigkeit vom molaren Verhältnis von Aluminiumalkyl $R_3\text{-Al}$ zum Alkohol $R'\text{OH}$ werden bei der Alkoholyse eine, zwei oder alle drei Alkylgruppen des Aluminiumalkyls durch eine Alkoholatgruppe (Alkoxidgruppe) ersetzt. Es können auch Gemische verschiedener Alkoholate $R_2\text{-Al-OR}'$, $R\text{-Al-(OR)'}_2$ und Al-(OR)'_3 entstehen. Gleiches gilt sinngemäß für Aluminiumaryle bzw. -arylalkyle, und für andere Reaktionspartner als Alkohol. So entstehen z.B. bei Umsetzung zweier verschiedener Aluminiumalkyle $R_3\text{-Al}$ und $R'_3\text{-Al}$ sowohl Verbindungen $R_2\text{-Al-R}'$ als auch $R\text{-Al-R}'_2$.

40

Durch Umsetzung von Aluminiumalkylen mit mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise Dialkoholen sind Alkoholate mit mehreren Al-Atomen erhältlich. So erhält man durch Umsetzung von TIBA mit 1,4-Butandiol (HO-nBu-OH) ein Aluminiumalkoholat iBu-Al-O-nBu-O-Al-iBu, das bevorzugt verwendet werden kann.

5

Es bedeuten Me Methyl, nBu n-Butyl, iBu iso-Butyl.

Die benötigte Menge an Aluminiumorganyl richtet sich u.a. nach Art und Menge des verwendeten Monomeren, nach dem gewünschten Molekulargewicht (Molmasse) des Polymeren, das hergestellt werden soll, nach Art und Menge der verwendeten quartären Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung und ggf. Coinitiator (siehe unten) und nach der Polymerisationstemperatur. In der Regel verwendet man 0,01 bis 10, bevorzugt 0,5 bis 1 Mol-% Aluminiumorganyl, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.

15

Aus dem Gesagten ergibt sich, dass auch Mischungen verschiedener quartärer Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindungen bzw. Aluminiumorganyle verwendet werden können.

Das molare Verhältnis von quartärer Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung zu Aluminiumorganyl kann in weiten Grenzen variieren. Es richtet sich z.B. nach Polymerisationsgeschwindigkeit, der Polymerisationstemperatur, der Art und Menge (Konzentration) der eingesetzten Monomeren, und dem gewünschten Molekulargewicht des Polymeren. Bevorzugt wählt man die Mengen an quartärer Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung und Aluminiumorganyl derart, dass in der Reaktionsmischung pro ein Mol Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung 1 bis 100 mol Aluminiumorganyl vorliegen, d.h. bevorzugt beträgt das Molverhältnis von Aluminiumorganyl zu quartärer Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung, gerechnet als Aluminiumatome zu Ammonium-Stickstoffatome bzw. Phosphonium-Phosphoratome, 1:1 bis 100:1. Besonders bevorzugt liegt das Molverhältnis von Aluminiumorganyl zu Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung bei 2:1 bis 50:1, insbesondere 4:1 bis 10:1. Beispielsweise kann man bei einem Verhältnis von etwa 5:1 arbeiten. Besonders bevorzugt liegt das Molverhältnis von Aluminiumorganyl zu Phosphoniumverbindung bei 1,1:1 bis 10:1. Beispielsweise kann man bei einem Verhältnis von etwa 5:1 arbeiten.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform verwendet man zusätzlich zu der quaternären Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung und dem Aluminiumorganyl, einen Coinitiator. Dies kann beispielsweise dann vorteilhaft sein, wenn als Aluminiumorganyl eine Trialkylaluminiumverbindung wie TIBA oder TEA verwendet wird. Der Coinitiator aktiviert vermutlich die quartäre Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung.

40

Als Coinitiatoren eignen sich bevorzugt Aluminiumorganyle, wie sie bereits beschrieben wurden, z.B. solche der Formel $R^1R^2R^3Al$, wobei R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_{1-20} -Alkyl, C_{6-20} -Aryl oder C_{7-20} -Arylalkyl bedeuten. Dabei können mindestens zwei der Reste R^1 , R^2 und R^3 voneinander verschieden sein.

- 5 Geeignet sind beispielsweise Alkylaluminiumhydride $R-Al-H_2$ und R_2-Al-H , z.B. Diisobutylaluminiumhydrid iBu_2-AlH , sowie die bereits genannten Verbindungen $Me-Al-(BHT)_2$, (= $iBu-Al-(BHT)_2$), und $(iBu)_2-Al-BHT$, CAS-Nr. 56252-56-3. Weiterhin kann man auch Alkylaluminiumhalogenide $R-Al-Hal_2$ und $R_2-Al-Hal$ (Hal = Halogen), z.B. Diethylaluminiumchlorid $Et_2-Al-Cl$, verwenden. Auch Aluminiumorganyle mit drei iden-
- 10 tischen, heteroatomhaltigen Resten, z.B. Aluminiumtrialkolate wie Aluminium-tri-n-butanolat $(nBuO)_3-Al$, sind geeignet.

- Ein Coinitiator kann mitverwendet werden, muss jedoch nicht. Falls er mitverwendet wird, richtet sich die benötigte Menge u.a. nach dem gewünschten Molekulargewicht
- 15 (Molmasse) des Polymeren, das hergestellt werden soll, nach Art und Menge des verwendeten Aluminiumorganyls und der quartären Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung, und nach der Polymerisationstemperatur. In der Regel verwendet man 0,005 bis 10, bevorzugt 0,01 bis 10 und besonders bevorzugt 0,5 bis 1 Mol-% Coinitiator, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.

- 20 Das molare Verhältnis von quartärer Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung zu Coinitiator, falls letzterer mitverwendet wird, kann variieren. Es richtet sich z.B. nach Polymerisationsgeschwindigkeit, der Polymerisationstemperatur, der Art und Menge (Konzentration) der eingesetzten Monomeren, und dem gewünschten Molekulargewicht des Polymeren. Bevorzugt wählt man die Mengen an Coinitiator derart, dass in
- 25 der Reaktionsmischung pro ein Mol Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung 0,01 bis 10 mol Coinitiator vorliegen, d.h. bevorzugt beträgt das Molverhältnis von Coinitiator zu quartärer Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung, gerechnet als Aluminiumatome zu Stickstoffatome bzw. Phosphoratome, 0,01 : 1 bis 10 : 1. Beson-
- 30 ders bevorzugt liegt das Molverhältnis Coinitiator zu Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung bei 0,1 : 1 bis 5 : 1, insbesondere 0,5 : 1 bis 2 : 1. Beispielsweise kann man bei einem Verhältnis von etwa 1:1 arbeiten.

- Man kann quartäre Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung, Aluminiumorganyl
- 35 und ggf. den Coinitiator als solche zugeben, oder - bevorzugt - gelöst bzw. dispergiert (emulgiert oder suspendiert) in einem Lösungsmittel bzw. Dispersionsmittel. Dabei kann - muss jedoch nicht - dieses Lösungs- bzw. Dispersionsmittel identisch sein mit dem bei der Polymerisation verwendeten Lösungsmittel, siehe unten.

- 40 Die Zugabe von Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung, Aluminiumorganyl und ggf. Coinitiator kann sowohl zeitlich als auch räumlich betrachtet gemeinsam oder

getrennt voneinander, diskontinuierlich auf einmal oder in mehreren Portionen, oder auch kontinuierlich, erfolgen. Bevorzugt ist die getrennte Zugabe.

5 Der Coinitiator wird bevorzugt zusammen mit oder nach der quartären Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung, und vor dem Aluminiumorganyl zugefügt (bzw. bevor man die Hauptmenge des Aluminiumorganyls zufügt). Es wird angenommen, dass er die quartäre Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung aktiviert.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform ohne Coinitiator ist die Zugabereihenfolge 1) Monomer, 2) quartäre Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung, 3) Aluminiumorganyl. D.h. man fügt der Reaktionsmischung enthaltend die Oxiranmonomeren und ggf. Comonomeren, zunächst die quartäre Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung, und danach das Aluminiumorganyl, hinzu. Man kann auch 1) und 2) vertauschen, also Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung vorlegen und Monomer
15 zufügen, solange nur das Aluminiumorganyl nach der Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung zugegeben wird.

20 Sofern ein Coinitiator mitverwendet wird, ist die Zugabereihenfolge bevorzugt 1) Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung + Coinitiator, 2) Monomer, 3) Aluminiumorganyl. D.h. man legt bevorzugt eine Mischung von quartärer Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung und Coinitiator vor, gibt das bzw. die Monomeren hinzu und fügt danach das Aluminiumorganyl hinzu. Man kann auch 1) und 2) vertauschen, also Monomer vorlegen und Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung und Coinitiator
25 zufügen. Zur Bereitung der Mischung von Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung und Coinitiator kann man z.B. beide Komponenten zusammen vorlegen, oder zunächst die Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung vorlegen und den Coinitiator zufügen.

30 Demnach fügt man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt zunächst die quartäre Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung und danach das Aluminiumorganyl hinzu.

Bei der Polymerisation können Aminverbindungen mitverwendet werden, die das Alkalimetallatom durch Chelatbildung komplexieren. In Betracht kommen insbesondere
35 tertiäre Aminverbindungen wie N,N,N',N'-Tetramethylmethyldiamin (TMMDA), N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA), N,N,N',N'-Tetramethylpropyldiamin (TMPDA), N,N,N',N'-Tetramethylhexyldiamin (TMHDA) und andere N,N,N',N'-Tetraalkyldiamine, sowie Diazabicyclo[2,2,2]octan (DABCO). Außerdem sind auch Amine wie Pentamethyldiethylentriamin geeignet.

40 Der Einsatz von Kronenethern und Kryptanden bei der Polymerisation ist möglich. Vorzugsweise wird jedoch auf deren Einsatz verzichtet. Unter Kronenethern sind planar

gebaute, makrocyclische Polyether zu verstehen. Ihre Sauerstoffatome sind beispielsweise durch Ethylenbrücken verbunden. Zu Kronenethern zählen auch solche, deren Sauerstoffatome ganz oder teilweise durch Heteroatome wie N, P oder S ersetzt sind, und Spheranden, d.h. isocyclische Kohlenstoff-Ringe, die –OH oder andere polare Gruppen tragen, welche alle gleichgerichtet in das Innere eines Hohlraumes zeigen. Unter Kryptanden werden makropolycyclische, mit den Kronenethern verwandte Azapolyether verstanden, in denen zwei Brückenkopf-Stickstoffatome durch ein oder mehrere Sauerstoffatome enthaltende Brücken verbunden sind. Näheres siehe Römpf, Stichworte „Kronenether“ und „Kryptanden“. Der Zusatz von Kronenethern bzw. Kryptanden ist weder als Reagenz noch als Begleitstoff (z.B. Lösungsmittel) bevorzugt.

Durch den Verzicht auf diese (teuren) Verbindungen ist das erfindungsgemäße Verfahren nicht nur einfacher als die Verfahren des Standes der Technik, sondern auch wirtschaftlicher zu betreiben.

Die Polymerisation kann in Abwesenheit oder – bevorzugt – in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Bevorzugt ist das verwendete Lösungsmittel unpolar und enthält keine Sauerstoffatome oder andere die Polarität erhöhende Heteroatome. Die Polymerisation erfolgt besonders bevorzugt in einem aliphatischen, isocyclischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch, wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol, Cumol, Hexan, Heptan, Octan oder Cyclohexan. Bevorzugt werden Lösungsmittel mit einem Siedepunkt oberhalb 70°C verwendet. Besonders bevorzugt wird Heptan, Toluol oder Cyclohexan verwendet.

Nach Beendigung der Polymerisation, d.h. nach Verbrauch der Monomeren, wird die Polymerisation abgebrochen. Während und auch nach Beendigung der Polymerisation, d.h. auch nachdem die Monomere verbraucht sind, liegen in der Reaktionsmischung „lebende“ Polymerketten vor, d.h. bei erneuter Monomerzugabe springt die Polymerisationsreaktion sofort wieder an, ohne dass erneut Polymerisationsinitiator zugegeben werden muss. Durch Zugabe eines Kettenabbruchmittels, wird die Reaktion schließlich abgebrochen. Dabei terminiert das Abbruchmittel die lebenden Polymerkettenenden irreversibel.

Als Abbruchmittel kommen alle protonenaktiven Substanzen, und Lewis-Säuren, in Betracht. Geeignet sind beispielsweise Wasser, sowie C₁-C₁₀-Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol und die Butanole. Ebenfalls geeignet sind aliphatische und aromatische Carbonsäuren wie 2-Ethylhexansäure, sowie Phenole. Auch anorganische Säuren wie Kohlensäure (Lösung von CO₂ in Wasser) und Borsäure können verwendet werden. Bevorzugt wird als Abbruchmittel Ethanol verwendet.

Die erhaltene Reaktionsmischung kann danach, falls gewünscht, in an sich bekannter Weise auf das Polymere aufgearbeitet werden, z.B. mittels Entgasung in einem Entga-

sungsextruder oder Verdampfer. Durch die Entgasung werden Restmonomere und gebildete Oligomere, sowie bei der Polymerisation verwendete flüchtige Hilfs- und Begleitstoffe sowie insbesondere das Lösungsmittel, abgetrennt.

- 5 Die sonstigen Polymerisationsbedingungen wie Druck und Temperatur richten sich u.a. nach der Reaktivität und Konzentration der Monomere, den verwendeten Ammonium-, Phosphonium- und Aluminiumverbindungen und ihren Konzentrationen. Üblicherweise arbeitet man bei 0,1 bis 50, insbesondere 0,5 bis 10 bar Absolutdruck, und bei -50 bis 200, insbesondere -30 bis 100 und besonders bevorzugt -10 bis 80°C Reaktionstemperatur. Tiefe Temperaturen ermöglichen eine bessere Kontrolle der Reaktion, jedoch ist die Polymerisationszeit länger. Die Polymerisationsdauer beträgt üblicherweise 5 min bis 48 Stunden, insbesondere 10 min bis 12 Stunden.

- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Polymere kann diskontinuierlich oder kontinuierlich, in jedem üblichen Behälter bzw. Reaktor durchgeführt werden, wobei es grundsätzlich möglich ist, rückvermischende oder nicht rückvermischende Reaktoren (d.h. Reaktoren mit Rührkessel- oder Rohrreaktor-Verhalten) zu verwenden. Das Verfahren führt je nach Wahl der Alkalimetallverbindung und des Aluminiumorganyls, deren Konzentrationen, des speziell angewandten Verfahrensablaufs (z.B. Zugabereihenfolge) und anderer Parameter, wie Polymerisationsdauer und -temperatur und evtl. Temperaturverlauf, zu Polymerisaten unterschiedlichen Molekulargewichts. Geeignet sind zum Beispiel Rührkessel, Turmreaktoren, Schlaufenreaktoren sowie Rohrreaktoren oder Rohrbündelreaktoren mit oder ohne Einbauten. Einbauten können statische oder bewegliche Einbauten sein.

- 25 Neben dem vorstehend beschriebenen Verfahren zur Polymerisation betrifft die Erfindung ebenso die nach dem Polymerisationsverfahren erhältlichen Polymere, d.h. Homopolymere aus Oxiranen, oder Copolymere aus Oxiranen und Comonomeren, oder deren Mischungen.

- 30 Solche Oxiran-Homopolymere sind insbesondere Polyethylenoxid und Polypropylenoxid. Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n des erhaltenen Polyethylenoxids (PEO) bzw. Polypropylenoxids (PPO) beträgt jeweils bevorzugt 1000 bis 1.000.000, insbesondere 5000 bis 500.000 und besonders bevorzugt 10.000 bis 200.000 g/mol.

- 35 Die erhaltenen Copolymere können statistisch aufgebaut sein, d.h. die Abfolge der Monomereinheiten im Copolymer ist rein statistisch, oder alternierend (abwechselnd Oxiran- und Comonomereinheiten). Sie können ebenso eine tapered-Struktur aufweisen. Tapered bedeutet, dass entlang der Polymerkette ein Gradient von Oxiran-reich nach Oxiran-arm oder umgekehrt vorliegt.
- 40

Bevorzugt jedoch weisen die Copolymere Blockstruktur auf, es handelt sich also um Blockcopolymere. Bevorzugt sind die Blockcopolymere aufgebaut aus mindestens einem Block aus dem oder den Oxiranen, und mindestens einem Block aus dem oder den Comonomeren. Die erfindungsgemäßen Blockcopolymere können z.B. lineare
5 Zweiblock-Copolymere A-B oder Dreiblock-Copolymere B-A-B bzw. A-B-A sein. Dabei steht A für den Polyoxiran-Block und B für den Block aus Comonomer(en). Für Styrol als bevorzugtes Comonomer ist B demnach ein Polystyrolblock.

Die Blockstruktur entsteht im wesentlichen dadurch, dass man zunächst das Comonomer alleine anionisch polymerisiert, wodurch ein „lebender“ Block aus dem Comonomeren entsteht. Nach Verbrauch des Comonomeren wechselt man das Monomere, indem man monomeres Oxiran zufügt und anionisch zu einem Oxiranblock polymerisiert, d.h. an den lebenden Comonomerblock wird ein Polyoxiranblock anpolymerisiert. Beispielsweise kann man zunächst Styrol alleine zu einem Polystyrolblock PS polymerisieren. Nach Verbrauch des Styrols erfolgt der Monomerwechsel, indem man Propylenoxid zufügt, das dann zum Polypropylenoxid-Block PPO polymerisiert wird. Als Ergebnis dieser sog. sequentiellen Polymerisation erhält man ein Zweiblockpolymer B-A, z.B. PS-PPO.
10
15

Man kann ebenso zunächst den Polyoxiranblock A herstellen, und danach den Block B aus dem oder den Comonomeren anpolymerisieren. Jedoch wird bevorzugt zunächst der Comonomerblock B und danach der Polyoxiranblock A polymerisiert, beispielsweise zuerst der Polystyrolblock und danach der PPO-Block.
20

Gegenstand der Erfindung ist demnach auch ein Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Copolymeren um Blockcopolymere handelt, wobei durch sequentielle Polymerisation zunächst das Comonomer zu einem Polymerblock B polymerisiert wird, und danach das Oxiran zu einem Polyoxiranblock A polymerisiert wird
25

Aus den Zweiblockpolymeren können durch Kopplung mit einem weiteren lebenden Polymerblock Dreiblockcopolymere hergestellt werden. Dazu wird zunächst ein lebender Polymerblock separat hergestellt und danach mit einem Kopplungsmittel (siehe unten) an das Zweiblockcopolymer gekoppelt. Dreiblockcopolymere können auch mittels eines telechelen Mittelblocks hergestellt werden. So kann man an einen telechelen Polystyrolblock zwei endständige PPO-Blöcke anpolymerisieren, wodurch ein Dreiblockcopolymer PPO-PS-PPO entsteht. Bei den Dreiblockcopolymeren können die beiden Comonomerblöcke (z.B. Polystyrolblöcke) gleich groß (gleiches Molekulargewicht, also symmetrischer Aufbau) oder verschieden groß (unterschiedliches Molekulargewicht also asymmetrischer Aufbau) sein. Die Blockgrößen hängen beispielsweise ab von den verwendeten Monommengen und den Polymerisationsbedingungen.
30
35
40

In einer bevorzugten Ausführungsform wird zur Herstellung der Blockcopolymere eine Alkalimetallverbindung mitverwendet. Sie wirkt als Polymerisationsinitiator. Geeignete Alkalimetallverbindungen sind insbesondere Alkalimetallorganyle oder Alkalimetallhydride oder deren Mischungen. Als Alkalimetallorganyle verwendet man z.B. mono-, bi- oder multifunktionellen Alkalimetallalkyle, -aryle oder -aralkyle, insbesondere lithiumorganische Verbindungen wie Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Phenyl-, Diphenylhexyl-, Hexamethylendi-, Butadienyl-, Isoprenyl-, Polystyryllithium oder die multifunktionellen Verbindungen 1,4-Dilithiobutan, 1,4-Dilithio-2-buten oder 1,4-Dilithiobenzol. Bevorzugt verwendet man sec.-Butyllithium. Geeignete Alkalimetallhydride sind z.B. Lithiumhydrid, Natriumhydrid oder Kaliumhydrid.

Die benötigte Menge an Alkalimetallverbindung richtet sich u.a. nach dem gewünschten Molekulargewicht (Molmasse) des Polymeren, das hergestellt werden soll, nach Art und Menge des verwendeten Retarders und nach der Polymerisationstemperatur. In der Regel verwendet man 0,0001 bis 10, bevorzugt 0,001 bis 1 und besonders bevorzugt 0,01 bis 0,2 Mol-% Alkalimetallorganyl, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.

Die Herstellung der Alkalimetallverbindungen ist bekannt bzw. die Verbindungen sind im Handel erhältlich.

Die Alkalimetallverbindung wird bevorzugt bei der Polymerisation des Polymerblocks B (Comonomerblock) mitverwendet. Dabei können sowohl die Alkalimetallverbindung als auch das Aluminiumorganyl und die Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung bereits bei der Polymerisation des ersten Blocks zugegeben werden. Jedoch kann man beispielsweise dann, wenn - wie es bevorzugt ist - zunächst der Comonomer-Block B (z.B. ein Polystyrolblock) und danach der Polyoxiran-Block A hergestellt wird, den Comonomerblock in Gegenwart der Alkalimetallverbindung polymerisieren (d.h. ohne Aluminiumorganyl) und das Aluminiumorganyl sowie die Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung erst bei der Polymerisation des Polyoxiranblocks zufügen.

Beispielsweise kann man zunächst aus Styrol mittels Alkalimetallverbindung (z.B. sec-Butyllithium) den Polystyrolblock herstellen, und erst bei der Zugabe des Oxiranmonomers das Aluminiumorganyl (z.B. TIBA) und die Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung (z.B. $\text{NnBu}_4\text{-Cl}$) zufügen und zum Polyoxiranblock polymerisieren.

Besonders bevorzugt gibt man - nach der Herstellung des Comonomerblocks - erst das Oxiranmonomer und die Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindung, und nach dem Anspringen der Reaktion das Aluminiumorganyl hinzu.

Die genannten Blockcopolymere können eine (vorstehend beschriebene) lineare Struktur aufweisen. Jedoch sind auch verzweigte oder sternförmige Strukturen möglich und

für manche Anwendungen bevorzugt. Verzweigte Blockcopolymere erhält man in bekannter Weise, z.B. durch Pfropfreaktionen von polymeren "Seitenästen" auf eine Polymer-Hauptkette. Sternförmige Blockcopolymere sind z.B. durch Umsetzung der lebenden anionischen Kettenenden mit einem mindestens bifunktionellen Kopplungsmittel, wie z.B. epoxidierten Glyceriden (z. B. epoxidiertem Leinsamenöl oder Sojaöl), Siliciumhalogeniden wie SiCl_4 , Divinylbenzol, polyfunktionellen Aldehyden, Ketonen, Estern, Anhydriden oder Epoxiden, oder speziell für die Dimerisierung Dichlordialkylsilanen, Dialdehyden wie Terephthalaldehyd und Estern wie Ethylformiat, erhältlich. Durch Kopplung gleicher oder verschiedener Polymerketten kann man symmetrische oder asymmetrische Sternstrukturen herstellen, d.h. die einzelnen Sternäste können gleich oder verschieden sein.

Die erfindungsgemäßen Polymere können außerdem übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel in der für diese Stoffe üblichen Mengen enthalten, z.B. Gleit- oder Entformungsmittel, Farbmittel wie z.B. Pigmente oder Farbstoffe, Flammenschutzmittel, Antioxidantien, Stabilisatoren gegen Lichteinwirkung, faser- und pulverförmige Füll- oder Verstärkungsmittel oder Antistatika, sowie andere Zusatzstoffe, oder deren Mischungen.

Die Herstellung der Formmassen kann nach an sich bekannten Mischverfahren erfolgen, beispielsweise unter Aufschmelzen in einem Extruder, Banbury-Mischer, Knetter, Walzenstuhl oder Kalandrier. Die Komponenten können jedoch auch "kalt" verwendet werden und das pulverige oder aus Granulaten bestehende Gemisch wird erst bei der Verarbeitung aufgeschmolzen und homogenisiert.

Aus den erfindungsgemäßen Homo- und Copolymeren lassen sich Formkörper (auch Halbzeuge) Folien, Fasern und Schäume aller Art herstellen.

Gegenstand der Erfindungen sind demnach auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Homo- und Copolymere zur Herstellung von Formkörpern, Folien, Fasern und Schäumen, sowie die aus den Polymeren erhältlichen Formkörper, Folien, Fasern und Schäume.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist ein alternatives Verfahren zur Polymerisation von Oxiranen und weist gegenüber den Verfahren des Standes der Technik u.a. ökonomische Vorteile auf. Die Polymerisationszeiten sind deutlich kürzer als bei den bisher bekannten Verfahren. Zugleich sind trotz der kürzeren Polymerisationszeit die erzielten Molekulargewichte höher, siehe etwa Beispiel H8 mit einem M_n von 86600 g/mol nach nur 45 min.

Die verwendeten Initiatorsysteme bzw. ihre Komponenten sind einfacher als diejenigen des Standes der Technik.

Das Verfahren erlaubt die Herstellung von Homo- und Copolymeren auf gleichermaßen einfache Weise. Die erhaltenen Polymere zeichnen sich durch geringe Gehalte an Restmonomeren bzw. -oligomeren aus. Außerdem lassen sich PO-Homopolymere und PO-EO-Copolymere unter ähnlichen Verfahrensbedingungen herstellen, was wegen des preiswerteren EO wirtschaftlich vorteilhaft ist.

Das gefundene Verfahren erlaubt eine bessere Kontrolle der Oxiranpolymerisation, d.h. die Polymerisation der reaktiven Oxirane lässt sich auf einfache Weise steuern.

Beispiele:

1. Einsatzstoffe

Es wurden die unter 1a, 1b und 1c genannten Verbindungen verwendet, wobei „gereinigt“ bedeutet, dass mit Aluminoxan gereinigt und getrocknet wurde, sofern nicht anders angegeben. Handelsprodukte wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

1a. Monomere, Lösungsmittel und Hilfsstoffe

- Styrol, gereinigt
- Propylenoxid (PO), gereinigt durch Behandeln mit Calciumhydrid
- Cyclohexan, gereinigt
- Toluol, gereinigt
- Tetrahydrofuran (THF), gereinigt durch Destillation
- Ethanol oder Wasser (als Abbruchmittel).

1b. Quartäre Ammoniumverbindungen, Aluminiumorganyle und Alkalimetallverbindungen

Alle nachfolgenden Verdünnungen bzw. Umsetzungen wurden unter Rühren, bei 25°C und unter Schutzgas vorgenommen, sofern nicht anders angegeben. Es wurden folgende Lösungen bzw. Feststoffe verwendet:

#1: Triisobutylaluminium (TIBA) $i\text{Bu}_3\text{-Al}$, als 1,0 molare Lösung:
Es wurde eine fertige Lösung in Toluol (von Fa. Aldrich) verwendet.

#2: Triethylaluminium (TEA) $\text{Et}_3\text{-Al}$, als 1,0 molare Lösung:
Eine 1,9 molare Triethylaluminium-Lösung in Toluol (fertige Lösung von Fa. Aldrich) wurde mit Toluol auf eine Konzentration von 1 mol/l verdünnt.

- #3: Tetra-n-butylammonium-isopropanolat $\text{NnBu}_4\text{-OiPr}$ als Feststoff:
0,954 g (3,43 mmol) Tetra-n-butylammoniumchlorid-Hydrat $\text{NnBu}_4\text{-Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98 %, Feststoff von Fa. Aldrich) wurden mit 3 ml Isopropanol (99 %, Fa. Aldrich) versetzt. Nachdem sich der Feststoff vollständig gelöst hatte, wurde das Isopropanol durch Kryodestillation entfernt. Das Zugabe und Entfernen von Isopropanol wurde noch 3 mal wiederholt. Anschließend wurden zum Lösen des nunmehr wasserfreien $\text{NnBu}_4\text{-Cl}$, 1 ml Isopropanol zugegeben, und 3 ml THF zugefügt. Danach gab man 2,5 ml einer 1,35 molaren Lösung von Natriumisopropanolat in THF hinzu. Nach 1 Stunde wurde vom entstandenen weißen NaCl -Niederschlag abfiltriert. Man erhielt eine Lösung von $\text{NnBu}_4\text{-OiPr}$ in THF/Isopropanol, aus der das Lösungsmittelgemisch durch Kryodestillation entfernt wurde. Man erhielt $\text{NnBu}_4\text{-OiPr}$ als Feststoff.
- #4: Tetraethylammonium-isopropanolat $\text{NEt}_4\text{-OiPr}$ als Feststoff:
Es wurde vorgegangen wie für $\text{NnBu}_4\text{-OiPr}$ (#3) beschrieben, jedoch wurde anstelle von $\text{NnBu}_4\text{-Cl}$ -Hydrat, 0,568 g (3,43 mmol) Tetraethylammoniumchlorid-Hydrat $\text{NEt}_4\text{-Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98 %, Feststoff von Fa. Aldrich) eingesetzt. Man erhielt $\text{NEt}_4\text{-OiPr}$ als Feststoff.
- #5: Tetra-n-butylammoniumchlorid $\text{NnBu}_4\text{-Cl}$ als Feststoff:
0,55 g (1,98 mmol) Tetra-n-butylammoniumchlorid-Hydrat $\text{NnBu}_4\text{-Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Feststoff von Fa. Aldrich) wurden mit 3 ml Isopropanol (99 %, Fa. Aldrich) versetzt. Nachdem sich der Feststoff vollständig gelöst hatte, wurde das Isopropanol durch Kryodestillation entfernt. Das Zugabe und Entfernen von Isopropanol wurde noch 3 mal wiederholt. Man erhielt wasserfreies $\text{NnBu}_4\text{-Cl}$ als Feststoff.
- #6: Tetra-n-butylammonium-hydroxid $\text{NnBu}_4\text{-OH}$ als Feststoff:
Aus einer 1,0 molaren Lösung von Tetra-n-butylammonium-hydroxid $\text{NnBu}_4\text{-OH}$ in Methanol (fertige Lösung von Fa. Aldrich) wurde der Feststoff durch Kryodestillieren des Methanols isoliert, und anschließend durch Behandeln mit Isopropanol wasserfrei gemacht wie für $\text{NnBu}_4\text{-Cl}$ (#5) beschrieben.
- #7: Tetra-n-butylammoniumacetat $\text{NnBu}_4\text{-OOC}(\text{CH}_3)$ als Feststoff:
Es wurde ein Handelsprodukt (97 %) von Fa. Aldrich verwendet.
- #8: Diisobutylaluminiumhydrid $\text{iBu}_2\text{-AlH}$ als 1,0 molare Lösung:
Es wurde eine fertige, 1,0 molare Lösung in Toluol verwendet (Fa. Aldrich).
- #9: Lanthanocen Cp_3La als 1,0 molare Lösung:
Festes Lanthanocen Cp_3La (99,9 % von Fa. Aldrich) wurde in Toluol zu einer 1,0 molaren Lösung gelöst. Cp bedeutet Cyclopentadienyl.

#10: Methyl-aluminium-bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenolat) $\text{Me-Al}(\text{BHT})_2$ als 1,0 molare Lösung:

Es wurde eine fertige, 1,0 molare Lösung in Toluol verwendet (Fa. TCI interchim).

5 #11: Diethylaluminiumchlorid $\text{Et}_2\text{-Al-Cl}$ als 1,0 molare Lösung:

Es wurde eine fertige, 1,0 molare Lösung in Toluol verwendet (Fa. Aldrich).

#12: Aluminium-tri-n-butanolat $(\text{nBuO})_3\text{-Al}$ als 1,0 molare Lösung:

10 Festes Aluminium-tri-n-butanolat $(\text{nBuO})_3\text{-Al}$ (95 % von Fa. Aldrich) wurde in Toluol zu einer 1,0 molaren Lösung gelöst.

#13: sec-Butyllithium (sBuLi) als 1,3 molare Lösung in Toluol:

Es wurde eine fertige, 1,3 molare Lösung in Toluol verwendet (Fa. Aldrich).

15 1c. Quartäre Phosphoniumverbindungen

ClPBu_4 Trocknung:

20 ClPBu_4 wurde mit Methanol gewaschen anschließend wurden Restmengen Wasser und Methanol azeotrop abdestilliert. Der Feststoff wurde mit Toluol gewaschen und die Restmengen des Lösungsmittels im Vakuum abdestilliert.

2. Herstellung der Polymere

25 Alle Polymerisationen wurden unter Feuchtigkeitsausschluss in einer glove box mit Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Es wurde ein mit Magnetrührer und Septum ausgestatteter, temperierbarer Rundkolben verwendet. Während der Polymerisation wurde gerührt und die Abnahme der Monomerkonzentration gravimetrisch verfolgt.

30 Die Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen der erhaltenen Polymermischung wurden durch Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt mit Tetrahydrofuran als Eluent und Kalibration mit Polystyrolstandards. Aus dem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n und dem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w wurde der Polydispersitätsindex $\text{PDI} = M_w/M_n$, bestimmt.

35 Mit „Molverhältnis Al/N“ ist das Molverhältnis von Aluminium aus dem Aluminiumorganyl zu Ammonium-Stickstoff aus der Ammoniumverbindung, gemeint.

2a. Herstellung von PPO-Homopolymeren H (mit Ammoniumsalzen)

40 Beispiel H1

Zu 34,9 ml Cyclohexan wurden 11,7 ml PO gegeben. Man gab 0,1 g festes $\text{NEt}_4\text{-OiPr}$ (#4), und danach 3,4 ml der TIBA-Lösung (#1), hinzu, sodass das Molverhältnis Al/N 7,25:1 betrug. Es wurde 60 Minuten bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 100 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,31, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 19800 g/mol.

Beispiel H2

Zu 38,9 ml Cyclohexan wurden 9,7 ml PO gegeben. Man gab 0,017 g festes $\text{NEt}_4\text{-OiPr}$ (#4), und danach 1,36 ml der TIBA-Lösung (#1), hinzu, sodass das Molverhältnis Al/N 17,5:1 betrug. Es wurde 3 Stunden bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 97 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,4, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 64700 g/mol.

Beispiel H3

Zu 34,9 ml Cyclohexan wurden 11,7 ml PO gegeben. Man gab 0,1 g festes $\text{NEt}_4\text{-OiPr}$ (#4), und danach 3,4 ml der TEA-Lösung (#2), hinzu, sodass das Molverhältnis Al/N 7,25:1 betrug. Es wurde 16 Stunden bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 88 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,6, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 5300 g/mol.

Beispiel H4

Zu 36,8 ml Cyclohexan wurden 12,3 ml PO gegeben. Man gab 0,179 g festes $\text{NnBu}_4\text{-OiPr}$ (#3), und danach 0,88 ml der TIBA-Lösung (#1), hinzu, sodass das Molverhältnis Al/N 1,45:1 betrug. Es wurde 45 min bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 100 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,2, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 17200 g/mol.

Beispiel H5

Zu 35,5 ml Cyclohexan wurden 12,7 ml PO gegeben. Man gab 0,042 g festes $\text{NnBu}_4\text{-OiPr}$ (#3), und danach 1,84 ml der TIBA-Lösung (#1), hinzu, sodass das Molverhältnis Al/N 13,04:1 betrug. Es wurde 60 min bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 96 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,17, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 78700 g/mol.

Beispiel H6

20

Zu 40,7 ml Cyclohexan wurden 8,1 ml PO gegeben. Man gab 0,011 g festes NnBu₄-OiPr (#3), und danach 1,17 ml der TIBA-Lösung (#1), hinzu, sodass das Mol-verhältnis Al/N 31,16:1 betrug. Es wurde 17 Stunden bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 100 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,65, zahlenmittleres Molekulargewicht Mn 86900 g/mol.

Beispiel H7

Zu 35,9 ml Cyclohexan wurden 12,3 ml PO gegeben. Man gab 0,179 g festes NnBu₄-OiPr (#3), und danach 1,76 ml der TEA-Lösung (#2), hinzu, sodass das Mol-verhältnis Al/N 2,95:1 betrug. Es wurde 2 Stunden bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 19 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,21, zahlenmittleres Molekulargewicht Mn 3200 g/mol.

Beispiel H8

Zu 36,8 ml Cyclohexan wurden 12,3 ml PO gegeben. Man gab 0,026 g festes NnBu₄-Cl (#5), und danach 0,88 ml der TIBA-Lösung (#1), hinzu, sodass das Mol-verhältnis Al/N 9,68:1 betrug. Es wurde 45 min bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 98 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,6, zahlenmittleres Molekulargewicht Mn 86600 g/mol.

Beispiel H9

Zu 34,2 ml Cyclohexan wurden 12,3 ml PO gegeben. Man gab 0,125 g festes NnBu₄-OH (#6), und danach 3,5 ml der TIBA-Lösung (#1), hinzu, sodass das Mol-verhältnis Al/N 7,2:1 betrug. Es wurde 5 Stunden bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 56 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,3, zahlenmittleres Molekulargewicht Mn 19000 g/mol.

Beispiel H10

Zu 35,6 ml Cyclohexan wurden 12,6 ml PO gegeben. Man gab 0,141 g festes NnBu₄-OOC(CH₃) (#7), und danach 1,8 ml der TIBA-Lösung (#1), hinzu, sodass das Mol-verhältnis Al/N 3,87:1 betrug. Es wurde 60 min bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 91 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,8, zahlenmittleres Molekulargewicht Mn 52100 g/mol.

21

In den nachfolgenden Beispielen H11 bis H21 wurde ein Coinitiator mitverwendet. Das Molverhältnis von Aluminium aus dem Coinitiator zu Ammonium-Stickstoff aus der Ammoniumverbindung, betrug in allen erfindungsgemäßen Beispielen 1 : 1, mit Ausnahme von Beispiel H21. „Molverhältnis Al/N“ bedeutet unverändert das Molverhältnis von Aluminium aus dem Aluminiumorganyl zu Ammonium-Stickstoff aus der Ammoniumverbindung.

Beispiel H11

Zu 37,4 ml Cyclohexan wurden 0,134 g festes $\text{NbBu}_4\text{-Cl}$ (#5), und danach 0,48 ml der $\text{iBu}_2\text{-AlH}$ -Lösung als Coinitiator (#8), gegeben. Anschließend gab man 11,3 ml PO und danach 0,82 ml der TIBA-Lösung (#1) hinzu, sodass das Molverhältnis Al/N 1,71:1 betrug. Es wurde 30 min bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 98 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,6, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 23100 g/mol.

Vergleichsbeispiel H12

Beispiel H11 wurde wiederholt, wobei jedoch keine TIBA-Lösung zugefügt wurde. Nach 4 Stunden bei 0°C wurde abgebrochen. Der Umsatz betrug 0 %.

Vergleichsbeispiel H13

Beispiel H11 wurde wiederholt, wobei jedoch keine $\text{iBu}_2\text{-AlH}$ -Lösung zugefügt wurde, und anstelle der TIBA-Lösung eine Mischung gleicher Volumina TIBA-Lösung (#1) und Cp_3La -Lösung (#9), verwendet wurde. Nach 17 Stunden bei 23°C wurde abgebrochen. Der Umsatz betrug 0 %.

Beispiel H14

Zu 37,5 ml Cyclohexan wurden 0,133 g festes $\text{NbBu}_4\text{-Cl}$ (#5), und danach 0,48 ml der Me-Al-(BHT)_2 -Lösung als Coinitiator (#10), gegeben. Anschließend gab man 11,2 ml PO und danach 0,85 ml der TEA-Lösung (#2) hinzu, sodass das Molverhältnis Al/N 1,8:1 betrug. Es wurde 48 Stunden bei 23°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 24 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,7, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 4200 g/mol.

Beispiel H15

Zu 37,5 ml Cyclohexan wurden 0,133 g festes $\text{NbBu}_4\text{-Cl}$ (#5), und danach 0,48 ml der $\text{Et}_2\text{-Al-Cl}$ -Lösung als Coinitiator (#11), gegeben. Anschließend gab man 11,2 ml PO und danach 0,85 ml der TEA-Lösung (#2) hinzu, sodass das Molverhältnis Al/N 1,8:1

betrug. Es wurde 24 Stunden bei 23°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 62 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,7, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 7500 g/mol.

5 Vergleichsbeispiel H16

Beispiel H11 wurde wiederholt, wobei keine $i\text{Bu}_2\text{--AlH}$ -Lösung und keine TIBA-Lösung, jedoch 0,82 ml der $\text{Et}_2\text{--Al--Cl}$ -Lösung (#11) zugefügt wurden. Nach 24 Stunden bei 23°C wurde abgebrochen. Der Umsatz betrug 0 %.

10

Beispiel H17

Zu 38,4 ml Cyclohexan wurden 0,605 g festes $\text{NbBu}_4\text{--Cl}$ (#5), und danach 2,2 ml der Me--Al--(BHT)_2 -Lösung als Coinitiator (#10), gegeben. Anschließend gab man 7,8 ml PO und danach 3,3 ml der TIBA-Lösung (#1) hinzu, sodass das Molverhältnis Al/N 1,5:1 betrug. Es wurde 20 min bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 100 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,5, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 7000 g/mol.

20 Beispiel H18

Zu 37,5 ml Cyclohexan wurden 0,132 g festes $\text{NbBu}_4\text{--Cl}$ (#5), und danach 0,48 ml der Me--Al--(BHT)_2 -Lösung als Coinitiator (#10), gegeben. Anschließend gab man 11,2 ml PO und danach 0,8 ml der TIBA-Lösung (#1) hinzu, sodass das Molverhältnis Al/N 1,6:1 betrug. Es wurde 20 min bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 72 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,8, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 31800 g/mol.

30 Beispiel H19

Zu 39,3 ml Cyclohexan wurden 0,647 g festes $\text{NbBu}_4\text{--Cl}$ (#5), und danach 2,33 ml der $\text{Et}_2\text{--Al--Cl}$ -Lösung als Coinitiator (#11), gegeben. Anschließend gab man 7,7 ml PO und danach 0,62 ml der TIBA-Lösung (#1) hinzu, sodass das Molverhältnis Al/N 0,27:1 betrug. Es wurde 17 Stunden bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 29 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,1, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 600 g/mol.

Beispiel H20

40 Zu 37,5 ml Cyclohexan wurden 0,134 g festes $\text{NbBu}_4\text{--Cl}$ (#5), und danach 0,48 ml der $\text{Et}_2\text{--Al--Cl}$ -Lösung als Coinitiator (#11), gegeben. Anschließend gab man 11,2 ml PO und danach 0,79 ml der TIBA-Lösung (#1) hinzu, sodass das Molverhältnis Al/N 1,6:1

betrug. Es wurde 90 min bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 71 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,5, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 16700 g/mol.

5 Beispiel H21

Zu 37,2 ml Cyclohexan wurden 0,123 g festes $\text{NbBu}_4\text{-Cl}$ (#5), und danach 1,6 ml der $(\text{nBuO})_3\text{-Al}$ -Lösung als Coinitiator (#12), gegeben. Anschließend gab man 10,5 ml PO und danach 0,74 ml der TIBA-Lösung (#1) hinzu, sodass das Molverhältnis $\text{Al}_{\text{Al-organyl}}/\text{N}$ 1,6:1, und das Molverhältnis $\text{Al}_{\text{Coinitiator}}/\text{N}$ 3,6:1, betrug. Es wurde 4 Stunden bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 50 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,4, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 2000 g/mol.

15 Vergleichsbeispiel H22

Beispiel H11 wurde wiederholt, wobei keine $i\text{Bu}_2\text{-AlH}$ -Lösung und keine TIBA-Lösung, jedoch 0,82 ml der $(\text{nBuO})_3\text{-Al}$ -Lösung (#12) zugefügt wurden. Nach 24 Stunden bei 23°C wurde abgebrochen. Der Umsatz betrug 0 %.

20

2b. Herstellung von PPO-Homopolymeren H (mit Phosphoniumsalzen)

Beispiel H23: TIBA/CIPBu₄ (1,3 : 1)

Zu 0,084 ml einer CIPBu₄ Lösung (0,2M in Toluol, 0,0168 mmol) wurden 7 ml Toluol und 3 ml PO (42,9 mmol) gegeben. Dazu wurden 0,022 ml einer TIBA Lösung (1 M in Hexan, Fluka) gegeben (molares Verhältnis Al/P = 1,3). Die Abnahme der Monomeren-Konzentration wurde bei 0°C gravimetrisch verfolgt. Nach 1,5 Stunden wurde die Reaktion mit 1 ml Ethanol abgebrochen. Der Umsatz betrug zu diesem Zeitpunkt 74 Gew-%. GPC-Analyse der erhaltenen Polymermischung zeigte einen Polydispersitätsindex (PDI) von $M_w/M_n = 1,10$ mit einer Molmasse $M_n = 10700$ g/mol.

30

Beispiel H24: TIBA/CIPBu₄ (1,53 : 1)

Zu 0,032 ml einer CIPBu₄ Lösung (0,2M in Toluol, 0,00635 mmol) wurden 7 ml Toluol und 3 ml PO (42,9 mmol) gegeben. Dazu wurden 0,010 ml einer TIBA Lösung (1 M in Hexan, Fluka) gegeben (molares Verhältnis Al/P = 1,53). Die Abnahme der Monomeren-Konzentration wurde bei 0°C gravimetrisch verfolgt. Nach 1,5 Stunden wurde die Reaktion mit 1 ml Ethanol abgebrochen. Der Umsatz betrug zu diesem Zeitpunkt 48 Gew-%. GPC-Analyse der erhaltenen Polymermischung zeigte einen Polydispersitätsindex von $M_w/M_n = 1,20$ mit einer Molmasse $M_n = 18200$ g/mol.

40

Beispiel H25: TIBA/CIPBu₄ (5 : 1)

- 5 Zu 0,019 ml einer CIPBu₄ Lösung (0,2M in Toluol, 0,00386 mmol) wurden 7 ml Toluol und 3 ml PO (42,9 mmol) gegeben. Dazu wurden 0,020 ml einer TIBA Lösung (1 M in Hexan, Fluka) gegeben (molares Verhältnis Al/P = 5). Die Abnahme der Monomeren-Konzentration wurde bei 0°C gravimetrisch verfolgt. Nach 2 Stunden wurde die Reaktion mit 1 ml Ethanol abgebrochen. Der Umsatz betrug zu diesem Zeitpunkt 48 Gew.-%. GPC-Analyse der erhaltenen Polymermischung zeigte einen Polydispersitätsindex von $M_w/M_n = 1,20$ mit einer Molmasse $M_n = 29800$ g/mol.

10 Beispiel H26: TIBA/CIPBu₄ (1,1 : 1)

- 15 Zu 0,058 mL einer CIPBu₄ Lösung (0,2M in Toluol, 0,0116 mmol) wurden 7 mL Toluol und 3 ml PO (42,9 mmol) gegeben. Dazu wurden 0,013 ml einer TIBA Lösung (1 M in Hexan, Fluka) gegeben (molares Verhältnis Al/P = 1,1). Die Abnahme der Monomeren-Konzentration wurde bei 0°C gravimetrisch verfolgt. Nach 6 Stunden wurde die Reaktion mit 1 ml Ethanol abgebrochen. Der Umsatz betrug zu diesem Zeitpunkt 50 Gew.-%. GPC-Analyse der erhaltenen Polymermischung zeigte einen Polydispersitätsindex von $M_w/M_n = 1,18$ mit einer Molmasse $M_n = 12300$ g/mol.

Beispiel H27: TIBA/CIPBu₄ (1,3 : 1)

- 20 Zu 0,085 ml einer CIPBu₄ Lösung (0,2M in Toluol, 0,0170 mmol) wurden 7 ml Toluol und 3 ml PO (42,9 mmol) gegeben. Dazu wurden 0,023 ml einer TIBA Lösung (1 M in Hexan, Fluka) gegeben (molares Verhältnis Al/P = 1,3). Die Abnahme der Monomeren-Konzentration wurde bei 20°C gravimetrisch verfolgt. Nach einer Stunde wurde die Reaktion mit 1 ml Ethanol abgebrochen. Der Umsatz betrug zu diesem Zeitpunkt 80 Gew.-%. GPC-Analyse der erhaltenen Polymermischung zeigte einen Polydispersitätsindex von $M_w/M_n = 1,30$ mit einer Molmasse $M_n = 7800$ g/mol.

Beispiel H28: TIBA/CIPBu₄ (1,2 : 1)

- 30 Zu 0,058 ml einer CIPBu₄ Lösung (0,2M in Toluol, 0,0116 mmol) wurden 7 ml Toluol und 3 ml PO (42,9 mmol) gegeben. Dazu wurden 0,014 ml einer TIBA Lösung (1 M in Hexan, Fluka) gegeben (molares Verhältnis Al/P = 1,2). Die Abnahme der Monomeren-Konzentration wurde bei 50°C gravimetrisch verfolgt. Nach 2 Stunden wurde die Reaktion mit 1 ml Ethanol abgebrochen. Der Umsatz betrug zu diesem Zeitpunkt 98 Gew.-%. GPC-Analyse der erhaltenen Polymermischung zeigte einen Polydispersitätsindex von $M_w/M_n = 1,32$ mit einer Molmasse $M_n = 12000$ g/mol.

Vergleichsbeispiel H29: TIBA/CIPBu₄ (0,88 : 1)

Zu 0,063 ml einer CIPBu₄ Lösung (0,2M in Toluol, 0,0125 mmol) wurden 7 ml Toluol und 3 ml PO (42,9 mmol) gegeben. Dazu wurden 0,011 ml einer TIBA Lösung (1 M in

25

Hexan, Fluka) gegeben (molares Verhältnis Al/P = 0,88). Die Abnahme der Monomeren-Konzentration wurde bei 50°C gravimetrisch verfolgt. Nach 24 Stunden wurde die Reaktion mit 1 ml Ethanol abgebrochen. Der Umsatz betrug zu diesem Zeitpunkt 0 Gew.-%.

5

2c. Herstellung von PO-Blockcopolymeren C

Beispiel C1

- 10 a) Zu 13,0 ml Cyclohexan wurden 1,5 ml Styrol und 0,1 ml der s-BuLi-Lösung (#13) gegeben. Es wurde 60 min bei 0°C polymerisiert und danach eine Probe genommen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 100 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,1, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 12500 g/mol. Vermutlich lag ein Polystyryllithium-Block PS-Li vor.
- 15 b) Zu 14,0 ml der unter a) erhaltenen, orangefarbenen Lösung gab man eine Lösung von 0,0364 g $\text{NnBu}_4\text{-Cl}$ (#5) in 3 ml PO. Nachdem die Mischung farblos geworden war gab man 0,6 ml der TIBA-Lösung (#1) hinzu, sodass das Molverhältnis Al/N 5:1 betrug. Es wurde 2,5 Stunden min bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 2 ml
- 20 Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse des erhaltenen PS-PPO-Blockcopolymeren waren wie folgt: Umsatz 97 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,3, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 17700 g/mol.

Beispiel C2

25

- a) Zu 15,0 ml Cyclohexan wurden 7,5 ml Styrol und 0,55 ml der s-BuLi-Lösung (#13) gegeben. Es wurde 60 min bei 0°C polymerisiert, danach 0,3 ml PO und schließlich 5 Tropfen einer Mischung gleicher Volumina von Wasser und konz. HCl, zugefügt. Nachdem die Mischung farblos geworden war, wurde eine Probe genommen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 99,5 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,1, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 8900 g/mol. Vermutlich lag ein Polystyrolblock mit einer endständigen Hydroxydgruppe, PS-OH, vor. Das Polymer wurde in üblicher Weise isoliert.
- 30 b) 1,68 g des unter a) erhaltenen Polymeren wurden in 13,0 ml Cyclohexan gelöst. Man gab 0,1 ml der TIBA-Lösung (#1) hinzu und hielt 3 Stunden bei 23°C. Danach wurde eine Lösung von 0,0275 g $\text{NnBu}_4\text{-Cl}$ (#5) in 4 ml PO zugefügt und 60 min bei 0°C gehalten. Anschließend gab man 1,2 ml der TIBA-Lösung (#1) zu, sodass das Molverhältnis Al/N 6:1 betrug, und polymerisierte 2,5 Stunden bei 0°C. Danach wurde mit 2
- 40 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse des erhaltenen PS-PPO-Blockcopolymeren waren wie folgt: Umsatz 98 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,3, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 10000 g/mol.

Die Beispiele zeigen, dass sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sowohl Homo- als auch Copolymere von Oxiranen auf einfache Weise herstellen ließen. Die Polymerisationszeiten waren erheblich kürzer bzw. die erzielten Molekulargewichte M_n waren
5 deutlich höher als bei den bekannten Verfahren: siehe z.B. Beispiel H5, 78700 nach nur 60 min; Beispiel H8, 86600 nach nur 45 min; und Beispiel H18, 31800 nach nur 20 min. Dies gilt auch für die Copolymere, etwa in Beispiel C1 mit M_n 17700 nach 60 min für den PS-Block und 2,5 Stunden für den PPO-Block.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Homopolymeren aus Oxiranen, oder von Copoly-
5 meren aus Oxiranen und Comonomeren, durch anionische Polymerisation, da-
durch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart einer quartären Ammonium-
und/oder Phosphoniumverbindung und eines einkernigen Aluminiumorganyls po-
lymerisiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxirane ausge-
10 wählt sind aus Propylenoxid, Ethylenoxid oder deren Mischungen.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Co-
monomere ausgewählt sind aus Styrol, α -Methylstyrol, Butadien, Isopren oder
deren Mischungen.
- 15 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die quar-
täre Ammonium- oder Phosphoniumverbindung die Formel $\text{NR}_4\text{-X}$ oder $\text{PR}_4\text{-X}$
aufweisen, wobei R gleiches oder verschiedenes Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen,
und X Halogen, OH oder ein Alkoholatrest mit 1 bis 10 C-Atomen, bedeuten.
- 20 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Alu-
miniumorganyl, Aluminiumtrialkyle verwendet werden.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Mol-
25 verhältnis von Aluminiumorganyl zu quartärer Ammonium- oder Phosphonium-
verbindung, gerechnet als Aluminiumatome zu Stickstoff- oder Phosphoratomen,
1,5:1 bis 100:1 beträgt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man
30 zunächst die quartäre Ammonium- oder Phosphoniumverbindung und danach
das Aluminiumorganyl zufügt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich
35 bei den Copolymeren um Blockcopolymere handelt, wobei durch sequentielle Po-
lymerisation zunächst das Comonomer zu einem Polymerblock B polymerisiert
wird, und danach das Oxiran zu einem Polyoxiranblock A polymerisiert wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Polymerisati-
on des Polymerblocks B eine Alkalimetallverbindung mitverwendet wird.
- 40

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart einer quartären Ammoniumverbindung und eines einkernigen Aluminiumorganyls polymerisiert.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/012338

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G65/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 03, 30 March 2000 (2000-03-30) & JP 11 335459 A (KAGAKU GIJUTSU SENRYAKU SUISHIN KIKO), 7 December 1999 (1999-12-07) abstract (B) = phosphonium or alkylammonium salt (C) = organoaluminum compound</p> <p style="text-align: center;">----- -/-</p>	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 March 2005

Date of mailing of the international search report

23/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kositza, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/012338

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>W. BRAUNE, J. OKUDA: "An Efficient Method for Controlled Propylene Oxide Polymerization: The Significance of Bimetallic Activation in Aluminum Lewis Acids" ANGEW. CHEM. INT. ED., vol. 42, no. 1, 3 January 2003 (2003-01-03), pages 64-68, XP002321170 Verbindungen 5,6,8 Schema 1; Figur 1; Tabelle 1: Exp. 1-3,7-8 Seite 65, Spalte 2: "When neutral complexes 1,3,4 where combined with ate complexes 5-8 to form initiator systems..." Seite 65, Spalte 2: "The most active initiator system was the combination of 4 and 6 (experiment 3, table 1) with a conversion of 77 % ..."</p>	1-10
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 09, 4 September 2002 (2002-09-04) & JP 2002 128886 A (ASAHI DENKA KOGYO KK), 9 May 2002 (2002-05-09) abstract</p>	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/012338

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 11335459	A	07-12-1999	NONE	
JP 2002128886	A	09-05-2002	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012338

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G65/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2000, Nr. 03, 30. März 2000 (2000-03-30) & JP 11 335459 A (KAGAKU GIJUTSU SENRYAKU SUISHIN KIKO), 7. Dezember 1999 (1999-12-07) Zusammenfassung (B) = phosphonium or alkylammonium salt (C) = organoaluminum compound ----- -/-	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. März 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/03/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beiensteter

Kositza, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012338

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>W. BRAUNE, J. OKUDA: "An Efficient Method for Controlled Propylene Oxide Polymerization: The Significance of Bimetallic Activation in Aluminum Lewis Acids"</p> <p>ANGEW. CHEM. INT. ED., Bd. 42, Nr. 1, 3. Januar 2003 (2003-01-03), Seiten 64-68, XP002321170</p> <p>Verbindungen 5,6,8 Schema 1; Figur 1; Tabelle 1: Exp. 1-3,7-8 Seite 65, Spalte 2: "When neutral complexes 1,3,4 where combined with ate complexes 5-8 to form initiator systems..." Seite 65, Spalte 2: "The most active initiator system was the combination of 4 and 6 (experiment 3, table 1) with a conversion of 77 % ..."</p>	1-10
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2002, Nr. 09, 4. September 2002 (2002-09-04) & JP 2002 128886 A (ASAHI DENKA KOGYO KK), 9. Mai 2002 (2002-05-09) Zusammenfassung</p>	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012338

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 11335459	A	07-12-1999	KEINE	
JP 2002128886	A	09-05-2002	KEINE	